

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 796 607 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag  
24.09.1997 Patentblatt 1997/39

(51) Int. Cl.<sup>8</sup> **A61K 6/00, C08G 61/00**

(21) Anmeldenummer 97250080.5

(22) Anmeldetag 17.03.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten  
**AT CH DE FR GB IT LI SE**

(30) Priorität 20.03.1996 DE 19613017  
12.04.1996 DE 19616183

(71) Anmelder **IVOCLAR AG**  
9494 Schaan (LI)

(72) Erfinder  
• **Rheinberger, Volker, Dr.**  
9490 Vaduz (LI)

- **Moszner, Norbert, Prof. Dr.**  
9492 Eschen (LI)
- **Stelzer, Franz, Prof. Dr.**  
8020 Graz (AT)
- **Schitter, Regina, Dipl. Ing.**  
8850 Murau (AT)
- **Zeuner, Frank, Dr.**  
9490 Vaduz (LI)

(74) Vertreter **UEXKÜLL & STOLBERG**  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

(54) **Funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer**

(57) Es wird ein funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer beschrieben, welches durch ringöffnende Metathesepolymerisation erhältlich ist und sich ins-

besondere als Dentalmaterial und vor allem als Bestandteil von Dentaladhasiven infolge eines haftungserhöhenden Effektes eignet

EP 0 796 607 A2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung sowie Zusammensetzungen mit Gehalt an dem Polymer.

Durch Carboxygruppen funktionalisierte Polymere, wie Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren sowie Homo- und Copolymerisate auf der Basis von Maleinsäure oder Fumarsäure, finden in der Technik breite Anwendung. Sie werden unter anderem als Flockungs- oder Verdickungsmittel, als Komponente von Beschichtungen oder Klebstoffen sowie als Leder- oder Textilhilfsmittel eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A21, VCH Publisher, Weinheim 1992, S. 143 ff. und Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 9, Wiley & Sons, New York 1987, S. 225 ff.). Polyacrylsäure wird im Dentalbereich auch als Bestandteil von sogenannten Carboxyatzementen oder von Alumosilikat-Polyacrylsäure-Zementen verwendet (vgl. K. Korber, K. Ludwig, Zahnärztliche Werkstoffkunde und Technologie, Thieme-Verlag, Stuttgart-New York 1982, S. 57 ff.).

Weiter haben in den letzten Jahren die sogenannten Glasionomerezemente großes praktisches Interesse gefunden. Es handelt sich bei ihnen um Zemente, die aus Mischungen eines Ca-Al-F-Silikatglaspulvers mit einer wäßrigen Lösung z. B. eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren hergestellt werden. Sie werden als Befestigungszemente, Füllungsmaterialien, Untertüllungsmaterialien, Adhasive oder Füllscreenversiegler im Dentalbereich angewendet (vgl. A. D. Wilson, J. D. McLean, Glasionomerezement, Quintessenz-Verlag, Berlin 1988, S. 21 ff.). Im Falle der sogenannten lichterhärtenden Glasionomerezemente werden üblichen Glasionomerezementen noch polymerisierbare Vernetzermomere und Initiator zugegeben, was zu einer Beschleunigung der Materialaushärtung und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Dabei kann durch den Einsatz von Polycarbonsäuren, die seitenständige polymerisationsfähige Gruppen tragen, eine weitere Verbesserung der Materialeigenschaften erreicht werden. Solche Polycarbonsäuren können z. B. durch polymeranaloge Umsetzung von Polyacrylsäure mit Allylisocyanat oder 2-Isocyanatoethylmethacrylat (vgl. EP-B-323 120 und S. B. Mitra, Amer. Chem. Soc., Polym. Div., Polym. Prep. **32**, (1991), S. 517) oder z. B. durch Reaktion von Oligomaleinsäureanhydrid mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (vgl. EP-B 219 053) hergestellt werden. Entsprechende Polymere können auch durch polymeranaloge Umsetzung von Polyacrylsäure mit Glycidylmethacrylat (vgl. US-A-3 872 247) erhalten werden. Bei allen diesen Reaktionen müssen jedoch die bekannten Nachteile polymeranaloger Umsetzungen, wie behinderte Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen, Nichtabtrennbarkeit von Nebenprodukten oder das Ablaufen von Ringschluß- oder Vernetzungsreaktionen, in Kauf genommen werden (vgl. M. Fedtke, Reaktionen an Polymeren, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, S. 17 ff.).

Weiter ist es bekannt, daß mono- oder bicyclische Alkene, wie z. B. Cyclopenten oder Norbornen, mit Katalysatoren der Olefinmetathese, z. B.  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{WCl}_6/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ , einer Ringöffnungspolymerisation unterworfen werden können. Dieser Reaktionstyp wird auch als Metathesepolymerisation bezeichnet (vgl. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 9, J. Wiley & Sons, New York, 1987, S. 634 ff. und K. J. Ivin, Olefin Metathesis, Academic Press, London 1983). Auch bei polaren Verbindungen, wie z. B. 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-Derivaten, die in 2- oder 3-Stellung polare Substituenten, wie Alkoxy, Hydroxyalkyl, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Carbonsäureanhydrid, aufweisen, ist in wäßrig-alkoholischem Reaktionsmedium mit Ruthenium(II)-chlorid als Katalysator eine ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) möglich (vgl. B. M. Novak, R. H. Grubbs, J. Amer. Chem. Soc. **110**, (1988), S. 7560-7542; W. J. Feast, D. B. Mallison, Polymer **32**, (1991), S. 555 und A. Y. Lu et al. Makromol. Chem. Phys. **195**, (1994), S. 1273). Weiter ist auch die ROMP von Cyclooct-5-enylmethacrylat bekannt, die zu radikalisch vernetzbaren Polymeren führt (vgl. B. R. Maughon, R. H. Grubbs, Amer. Chem. Soc., Polym. Div., Polym. Prep. **36**, (1995), S. 471).

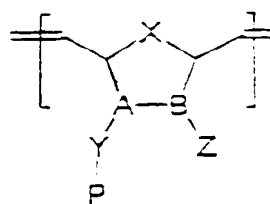
Außerdem sind auch bicyclische Methacrylate bekannt. So offenbart US-A-4 054 233 die Synthese und Polymerisation von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylat im Zusammenhang mit peroxidisch vernetzbaren Schichten. Gemäß US-A-1 776 673 und Chem. Abstr. **199**, 272563, finden Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylat oder Borneolmethacrylat bei der Herstellung von PVC mit verbesserter Wärmestabilität Verwendung. CA-A-1 013 095 offenbart adhäsive Polymere auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid mit Hydroxyalkylmethacrylaten, wie z. B. 2-Hydroxyethylmethacrylat. Aus T. M. Fyriadi, I. J. Altmamimi, Macromol. Rep. **A31**, (1994), S. 191, sind radikalisch vernetzbare Polymide bekannt, welche über 7-Oxa-5,6-dicarboxymid-N-yl-bicyclo[2.2.1]hept-2-enacrylat zugänglich sind. Schließlich sind auch Produkte der Umsetzung von Dicyclopentadien mit (Meth)acrylsäure bekannt (vgl. S. Teshigahara, Y. Kano, Toso Kenkyu Hokoku **35**, (1991), S. 47 und Chem. Abstr. **116**, 64740).

Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde, ein funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer zur Verfügung zu stellen, das auf einfache Weise hergestellt und bei Raumtemperatur radikalisch polymerisiert werden kann, eine hohe Haftung auf verschiedenen Substraten zeigt, mit reaktiven Füllstoffen Zemente bildet und daher insbesondere als Komponente von Zementen, Beschichtungsmaterialien, Adhasiven oder Kompositen und vorzugsweise von Dentalmaterialien eingesetzt werden kann. Diese Aufgabe wird durch das funktionalisierte und polymerisierbare Polymer nach den Ansprüchen 1 und 2 gelöst.

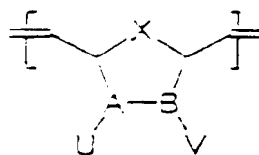
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung des Polymers nach Anspruch 3, dessen Verwendung nach den Ansprüchen 4 und 5 sowie Zusammensetzungen mit Gehalt an dem Polymer nach

den Ansprüchen 2 bis 9.

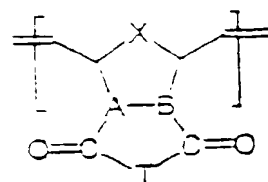
Das erfindungsgemäße, funktionalisierte und polymerisierbare Polymer zeichnet sich dadurch aus, daß es die folgenden wiederkehrenden Einheiten (A), (B) und (C) aufweist:



(IA)



(IB)



(IC)

wobei X, A-B, Y, P, Z, U, V, T, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

X = CH<sub>2</sub> oder C

A-B = C-C oder C=C

Y = CH<sub>2</sub>O, CO, O oder COO-R<sup>1</sup>, O

wobei R<sup>1</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder -Oxyalkyl

P = eine polymerisierbare Gruppe, nämlich CH<sub>2</sub>=CH-CO-, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CO-, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-

Z = H, COOH, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder COOR<sup>4</sup>

wobei R<sup>4</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl

U = COOH oder COOR<sup>5</sup>

wobei R<sup>5</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl

V = H, COOH, CH<sub>2</sub>-OH, CF<sub>3</sub> oder CO-OR<sup>2</sup>

wobei R<sup>2</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl und

T = O, NH oder NHR<sup>3</sup>

wobei R<sup>3</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl

und

wobei der Molenbruch a der Einheit (IA), der Molenbruch b der Einheit (IB) und der Molenbruch c der Einheit (IC) wie folgt sind:

a = 0,05 bis 1,0;

b = 0 bis 0,95 und

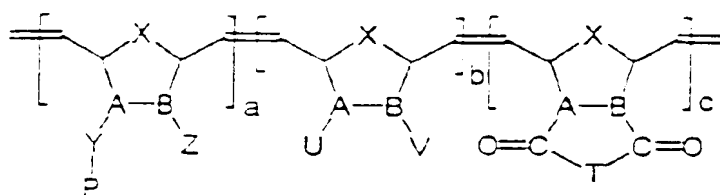
c = 0 bis 0,90

Bevorzugt ist das Polymer aus den Einheiten (IA) und gegebenenfalls (IB) und gegebenenfalls (IC) aufgebaut.

Weiter sind auch A-B und X in den einzelnen fünfgliedrigen Ringen unabhängig voneinander gewählt.

Die Alkyl- und Aryl-Gruppen von Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> können ggf. mit einer oder mehreren einfachen funktionellen Gruppen, insbesondere COOH, OH, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Halogen, substituiert sein.

Zur Vereinfachung wird das erfindungsgemäße Polymer im folgenden durch die nachstehende allgemeine Formel (I) wiedergegeben:



(I)

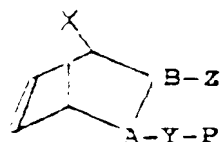
Der in Formel (I) gewählte Typ der vereinfachenden Darstellung wird in der Beschreibung und den Ansprüchen analog auch für andere Verbindungen verwendet.

Für die oben angegebenen Variablen des erfindungsgemäßen Polymers existieren unabhängig voneinander wählbare bevorzugte Definitionen, und diese sind wie folgt:

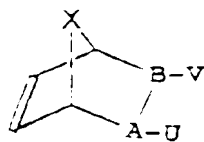
- X = CH<sub>2</sub> oder O
- A-B = O-C
- Y = CH<sub>2</sub>O oder CO-O-R<sup>1</sup>-O
- R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>
- P = [H<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)]CO
- Z = H oder COOH
- R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder Phenyl
- U = COOH
- R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder Phenyl
- V = H oder COOH
- R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- T = O
- R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> oder Phenyl
- a = 0,10 bis 0,80
- b = 0 bis 0,80 und oder
- c = 0 bis 0,60

Bevorzugte Verbindungen sind demgemäß solche, bei denen mindestens eine der Variablen der Formel (I) die vorstehend beschriebende bevorzugte Definition aufweist.

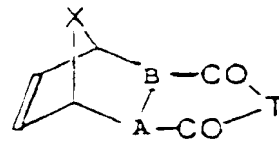
Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers unterzieht man die bicyclische Verbindung (II) oder ggf. Mischungen von (II) mit der bicyclischen Verbindung (III) und/oder der bicyclischen Verbindung (IV) in Gegenwart eines Katalysators einer ringöffnenden Metathesepolymerisation und spaltet bei Einsatz von geschützten Edukten anschließend vorhandene Schutzgruppen ab. Dabei sind nach der Metathesepolymerisation die Positionen von A und B mit den daran gebundenen Resten nicht mehr voneinander unterscheidbar. Es können anstelle von (II), (III) und (IV) auch solche Verbindungen als Edukte eingesetzt werden, bei denen lediglich die Positionen von A und B mit den daran gebundenen Resten vertauscht sind.



(II)



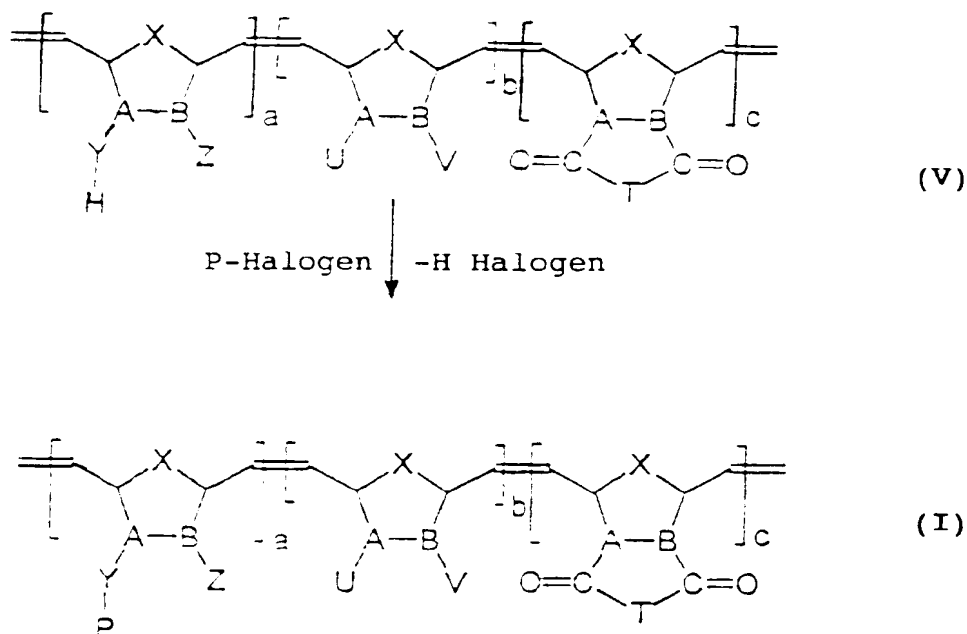
(III)



(IV)

Beispiele für geeignete Schutzgruppen sind Trimethylsilyl- und Tetrahydropyranyl-Gruppen.

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Polymer (I) auch durch polymeranaloge Umsetzung des Polymers (V) mit polymerisationsfähigen Edukten P-Halogen entsprechend nachstehender Reaktionsgleichung zugänglich:



Das Polymer (V) kann durch ringöffnende Metathesepolymerisation einer Mischung der bicyclischen Verbindung (VI) mit der bicyclischen Verbindung (III) und der bicyclischen Verbindung (IV) in Gegenwart eines geeigneten Katalysators hergestellt werden.

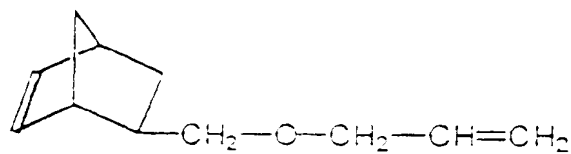


Als Katalysatoren für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) können bekanntlich Katalysator-Systeme auf der Basis von Verbindungen der Übergangsmetalle der IV. bis VIII. Nebengruppe eingesetzt werden (vgl. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, J. Wiley & Sons, New York 1987, S. 64e ff.). Vor allem Verbindungen von Mo, W, Ru, Os und Ir finden Anwendung. Übliche Katalysatoren basieren auf Metallocen-Komplexen, wie z.B. Ru-, W- oder Mo-Carben-Komplexe (vgl. R. R. Schrock, Acc. Chem. Res. **23** (1990) 158). Einfache Salze wie  $K_2RuCl_5$  oder die Hydrate von  $RuCl_3$  oder  $OsCl_3$  eignen sich besonders für die ringöffnende Metathesepolymerisation von polaren Monomeren (W. J. Feast, D. B. Harrison, Polymer **32** (1991) 555). In Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator können verschiedenartige Lösungsmittel eingesetzt werden. So finden z.B. im Falle von Metallocen-Komplexen aprotische Lösungsmittel wie THF, Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Pentan oder Dichlormethan Anwendung, während mit  $RuCl_3$  die ringöffnende Metathesepolymerisation üblicherweise in wäßrig-alkoholischem Medium durchgeführt wird. Zur Regelung der Molmasse der erhaltenen Polymeren eignet sich besonders die Verwendung von 1-Alkoholen, cis-2-Buten-1,4-diol oder Acrylsäure. Die Temperatur, bei der die Polymerisation durchgeführt wird, liegt bei der Verwendung von Metallocenen als Katalysator normalerweise im Bereich von 15-60 °C und im Falle von z.B.  $RuCl_3$  bei 40 bis 70 °C.

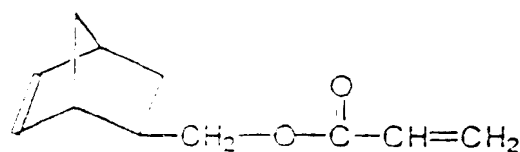
Die als Edukte zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers eingesetzten bicyclischen Verbindungen der Formeln (III), (III'), (IV) und (VI) sind bekannt oder können nach bekannten Verfahren in einfacher Weise hergestellt

werden

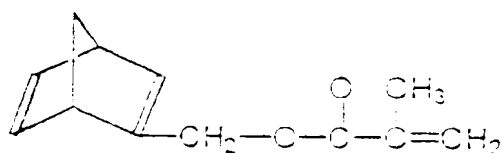
Vertreter der allgemeinen Formel (iii) sind z.B. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylate (VII), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylacrylat (VII'), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2-ylmethacrylat (X), 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylat (X'), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylat (X) oder das 1:1-Umsetzungsprodukt (XII) von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid und 2-Hydroxyethylmethacrylat, wobei (XI) und (XII) bekannt sind.



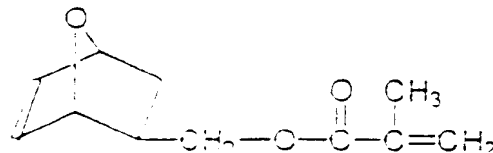
(VI)



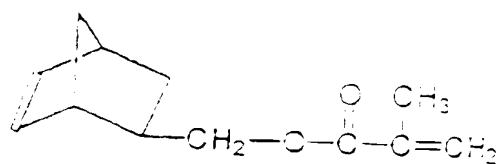
(VIII)



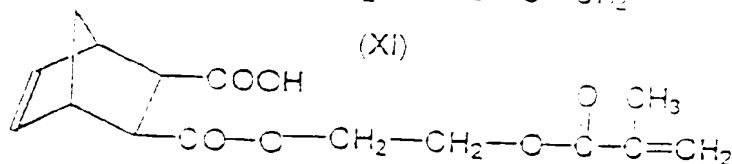
(IX)



(X)

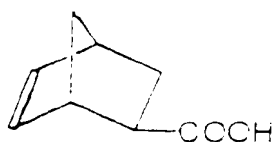


(XI)

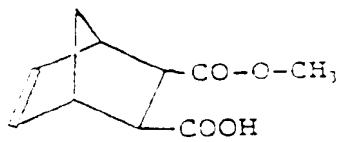


(XII)

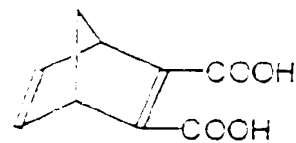
Vertreter der allgemeinen Formel (iii') sind z.B. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure (XIII), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuremonomethylester (XV'), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (XV), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure (XVI) oder 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure (XVII), wobei (XVI) und (XVII) bekannt sind.



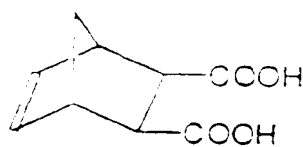
(XIII)



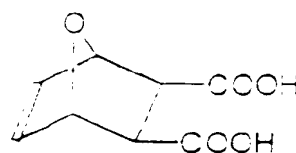
(XIV)



(XV)

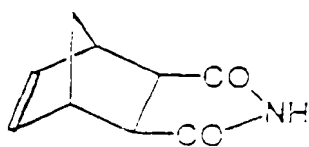


(XVI)

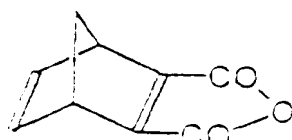


(XVII)

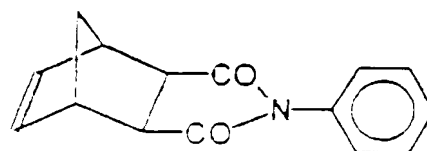
Vertreter der allgemeinen Formel (IV) sind z.B. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureimid (XVIII), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dicarbonsäureanhydrid (XIX), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-N-phenylimid (XX), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (XXI) oder 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (XXII), wobei (XXI) und (XXII) (vgl. O. Diels, K. Alder, Chem. Ber. 62, (1929) S. 557) bekannt sind.



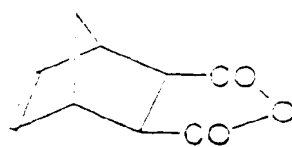
(XVIII)



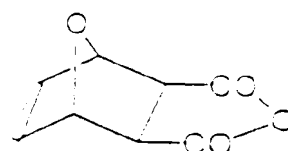
(XIX)



(XX)

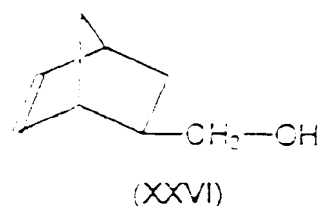
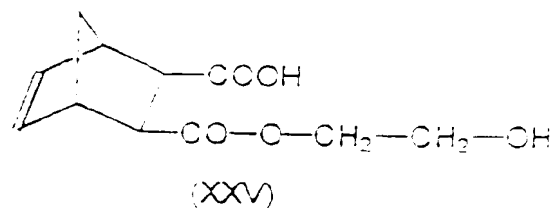
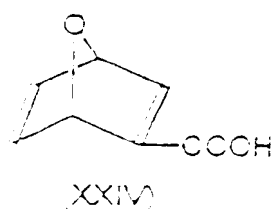
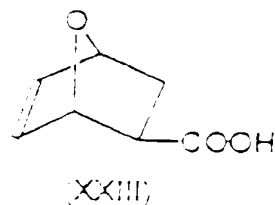


(XXI)



(XXII)

Vertreter der allgemeinen Formel (VI) sind z.B. 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure (XXIII), 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2-carbonsäure (XXIV), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure-2-hydroxyethylester (XXV), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-methanol (XXVI) oder Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure (XIII), wobei (XXVI) und (XIII) bekannt sind.



Die bicyclischen Verbindungen der Formeln (II) bis (IV) sowie solche der Formel (VI) lassen sich in einfacher Weise durch Diels-Alder-Reaktion (vgl. H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, G. Thieme-Verlag 1972) von Cyclopentadien oder Furan mit geeigneten Dienophilen wie Maleinsäure, Acetylendicarbonsäure oder Acrylsäuren oder deren Derivaten und ggf. daran anschließende Modifizierung, wie z. B. durch Reduktion, Hydrolyse, Veretherung oder Veresterung, der erhaltenden bicyclischen Verbindungen herstellen. So kann z. B. die Verbindung (VII) durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester, anschließende Reduktion des bicyclischen Adduktes zu 5-Norbornen-2-methanol (XXVI) und dessen Veretherung mit Allylbromid synthetisiert werden.

Spezielle erfindungsgemäße Polymere lassen sich insbesondere durch ringöffnende Metathese-Copolymerisation von dem bekannten Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylmethacrylat (XI) mit einer trimethylsilyl- oder tetrahydropyranylgeschützten, kauflichen Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure in Gegenwart eines geeigneten Molybdän-Carben-Katalysators und nachfolgende Entschützung durch saure Hydrolyse herstellen. Analog dazu können erfindungsgemäße Polymere auch durch Copolymerisation von 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylmethacrylat (X) mit dem bekannten 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (XXII) in Gegenwart von Ruthenium(III)-chlorid in wäßrigalkoholischem Medium erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Polymer eignet sich besonders als Bestandteile von Zementen, Beschichtungsmaterialien und Kompositen und insbesondere von Adhasiven. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Polymer als Dentalmaterial oder Bestandteil von Dentalmaterial, insbesondere als Bestandteil von Dentaladhasiven, verwendet. Dabei erweist sich seine Fähigkeit als vorteilhaft, daß es einerseits über vorhandene polymerisierbare Gruppen, wie (Meth)acrylatgruppen, einen Verbund mit dem zu befestigenden Material, z. B. einem Kompositmaterial, bildet und andererseits über Carboxylgruppen eine die Haftung fordernde Wechselwirkung mit dem Substrat, wie insbesondere der Zahnhartsubstanz, ausbilden kann.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Polymers als Bestandteil von Dentalmaterialien wird es üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 60, insbesondere 1,0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Dentalmaterial, eingesetzt. Zur Herstellung der Dentalmaterialien wird das erfindungsgemäße Polymer insbesondere mit polymerisierbaren organischen Bindemitteln, Vernetzermomeren, Füllstoffen, reaktiven Füllstoffen, Polymerisationsinitiatoren und/oder weiteren Zusätzen, wie üblichen Stabilisatoren, z. B. Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT), UV-Absorbern, Pigmenten, Farbstoffen oder Lösungsmitteln, kombiniert.

Als polymerisierbare organische Bindemittel eignen sich alle für einen Dentalwerkstoff brauchbaren Bindemittel, insbesondere monofunktionelle oder polyfunktionelle (Meth)acrylate, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Bevorzugte Beispiele für diese Verbindungen sind Methyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Polyethylenglycoldi(meth)acrylat, Butandiol-di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, Decandiol-di(meth)acrylat, Dodecandiol-di(meth)acrylat, Bisphenol-A di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, 2,2-Bis[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propan (Bis-GMA) sowie die Produkte der Reaktion von Isocyanaten, insbesondere Di- und/oder Triisocyanaten, mit OH-gruppenhaltigen (Meth)acrylaten. Besonders bevorzugte Beispiele für die zuletzt genannten Produkte sind durch Reaktion von 1 Mol Hexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, von 1 Mol Tri-(6-isocyanatohexyl)biuret mit 3 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat und von 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhältlich.

Die organischen Bindemittel werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen



Dentalmaterial eingesetzt

Als Vernetzermomere eignen sich insbesondere die vorstehend genannten polyfunktionellen (Meth)acrylate insbesondere Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Bis-GMA oder Urethandimethacrylate

Die Vernetzermomere werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial eingesetzt

Beispiele für bevorzugte Füllstoffe sind Quarz-, Glaskeramik- und Glaspulver, insbesondere Bariumsilikatglaser, Li-Al-Silikatglaser und Bariumglaser, Aluminium- oder Siliciumoxide, feinstellige Kieselsäuren, insbesondere pyrogene oder gefällte Kieselsäuren, röntgenopake Füllstoffe wie Ytterbiumtrifluorid

Die Füllstoffe werden typischerweise in einer Menge von 0 bis 55 Gew.-% bezogen auf das Dentalmaterial eingesetzt

Als reaktive Füllstoffe kommen vor allem Fluoralumosilicat-Glaser und andere bei Glasionomer-Zementen eingesetzte Glaser in Frage. Die reaktiven Füllstoffe werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial verwendet

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Dentalmaterialien sind lichterhärtende Glasionomerzemente, Dentinadhäsive und Compomere

Ganz besonders vorteilhafte Glasionomerzemente, Dentinadhäsive und Compomere und deren jeweilige Komponenten sind nachstehend angegeben

#### Lichterhärtende Glasionomerzemente:

- erfindungsgemäßes Polymer
- reaktives Glaspulver, insbesondere übliche Fluoralumosilicatglaser einer mittleren Teilchengröße von ca. 0,05 bis 15 µm (vgl. A. D. Wilson, J. W. McLean, Glasionomerzement, Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin 1988, S. 21 ff.)
- Polymere mit Carboxylgruppen, z.B. Acrylsäure oder Maleinsäure Polymere, die ggf. seitenständig gebundene polymerisationstfähige Gruppen, z.B. Methacrylgruppen tragen
- Photoinitiatoren und Stabilisatoren
- H<sub>2</sub>O, und
- Vernetzermomere

#### Dentinadhäsive:

- erfindungsgemäßes Polymer
- Hydrophile Monomere wie 2-Hydroxyethyl- oder 2-Hydroxypropylmethacrylat oder Polyethylenglycolmono- oder -dimethacrylate oder n-Vinylpyrrolidon
- polymerisationstfähige Carbonsäuren oder Phosphorsäuren wie z.B. Maleinsäure oder 2-Methacryloyloxyethyl-dihydrogenphosphat
- Vernetzermomere
- Wasser, Alkohol oder Aceton und
- Photoinitiatoren und Stabilisatoren

#### Compomere:

- erfindungsgemäßes Polymer
- Glaspulver, insbesondere für Glasionomerzemente übliche Fluoralumosilicatglaser einer mittleren Partikelgröße von ca. 0,05 bis 5 µm (vgl. A. D. Wilson, J. W. McLean, Glasionomerzement, Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin 1988, S. 21 ff.)
- Photoinitiatoren und Stabilisatoren
- übliche Vernetzermomere
- carboxylgruppenhaltige Vernetzermomere wie die Umsetzungsprodukte von 2 Mol 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat mit 1 Mol 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methylcyclohex-3-en-1,2-dicarbon-säureanhydrid oder den Dianhydriden von z.B. der kauflichen Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure, der Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäure oder der Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, sowie entsprechende Umsetzungsprodukte dieser multifunktionellen Carbonsäuren mit mehr als 1 Mol Glycidylmethacrylat

Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien und die erfindungsgemäßen Polymere können heiß, kalt oder durch Licht polymerisiert werden. Als Initiatoren für die Heißpolymerisation können die bekannten Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Diäuroylperoxid, tert.-Butylperoxid oder tert.-Butylperbenzoat eingesetzt werden. Darüber hinaus sind auch

2,2'-Azobiscuttersäurenitril (AIBN), Benzopinakol und 2,2'-Dialkylbenzopinakole geeignet.

Als Initiatoren für die Photopolymerisation können zum Beispiel Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und seine Derivate verwendet werden. Weitere bevorzugte Photoinitiatoren sind die  $\alpha$ -Diketone wie 9,10-Phenanthren-9,10-dion, Diacetyl, Furfil, Ansil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxypenzil. Besonders bevorzugt wird Campherchinon verwendet. Darüber hinaus eignet sich auch die Gruppe der Acylphosphinoxide gut zur Initiierung der Photopolymerisation. Zur Beschleunigung der Initiierung werden die Photoinitiatoren vorzugsweise zusammen mit einem Reduktionsmittel, besonders bevorzugt mit einem Amin, insbesondere einem aromatischen Amin, eingesetzt.

Als Initiatoren für die Kaltpolymerisation werden Radikale liefernde Redox-Systeme, zum Beispiel Benzoyl- oder Lauroylperoxid zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin oder anderen strukturell verwandten Aminen eingesetzt.

Speziell bei Dentalmaterialien zur Zementierung von Dentalrestaurationen, wie Glaskeramik-Inlays, -Onlays, -Teilkronen und -Kronen, hat sich die Kombination von Photoinitiatoren mit unterschiedlichen Redoxsystemen bewährt. Bevorzugt sind Kombinationen aus Campherchinon, Benzoylperoxid und Aminen wie N,N-Dimethyl-p-toluidin und/oder N,N-Cyanoethylmethylanilin.

Die Konzentration der Initiatoren liegt bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Dentalmaterial.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

## Beispiele

### Beispiel 1: Methacrylsäure-(5-norbornen-2-endo/exo-methyl)ester (1)

In einem 1500 ml Sulfierkolben mit mechanischem Rührwerk, 150 ml Tropftrichter und Thermometer werden 31,7 g (0,25 Mol) 2-(Hydroxymethyl)-5-norbornen-Gemisch von endo/exo-Isomeren, 400 ml getrocknetes Tetrahydrofuran (THF), 26,8 g (0,27 Mol) frisch destilliertes Triethylamin (TEA) und 30,1 g 2,6-Di-tert-butyl-cresol (BHT) bei 0°C unter Rühren und Argon-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Dazu tropft man eine Lösung von 29,5 g (0,28 Mol) Methacrylsäurechlorid in 100 ml THF so langsam zu, daß die Temperatur zwischen 0°C und 5°C bleibt. Dann läßt man das Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren innerhalb von 60 Minuten auf Raumtemperatur kommen. Der Ansatz wird nun über eine Nutsche filtriert, und der abfiltrierte Rückstand wird mit 150-200 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird mit 150 ml einer gesättigten NaCl-Lösung extrahiert, die mit konzentrierter HCl auf pH 1-2 eingestellt ist. Dann werden die vereinigten organischen Phasen mit 2 x 100 ml gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und nachfolgend mit 150 ml einer gesättigten NaCl-Lösung extrahiert, die mit 50 ml 10%-iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung basisch eingestellt ist. Abschließend wird die organische Phase mit 2 x 100 ml gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen, mit 50 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unter Rühren 30 Minuten lang getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bei 30°C eingedunstet. Der erhaltene Rückstand wird im Feinvakuum (0,02 mbar) bei einer Badtemperatur von ca. 110°C innerhalb von 35 Minuten destilliert, wobei 23,5 g (55 % Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit ( $K_{p,0,02\text{mbar}} = 70-74^\circ\text{C}$ ) erhalten werden.

Elementaranalyse	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192,25)	Ber	C 74,96	H 8,39
		Geft	C 74,44	H 8,33

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0,56 und 0,72 (m, 1H,  $\text{CH-CH}_2\text{O}$ ), 1,25-1,60 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{O}$ ), 1,70-1,95 und 2,41-2,7 (m, 2 x 1H,  $\text{CH-norbornen}$ ), 2,00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,75-3,0 (b, 2H,  $\text{CH}_2\text{-norbornen}$ ), 3,65-4,30 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5,60 und 5,18 (s, 2 x 1H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 5,95-6,14 und 6,17-6,30 (m, 2 x 1H,  $\text{CH-CH}$  von  $\text{CH}_2=\text{C}$  überlagert).

$\bar{\nu}$  (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1719(C=O), 1636(C=C)

### Beispiel 2: 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-endo/exo-dicarbonsäurebis(trimethylsilyl)ether (2)

In einem 500 ml Sulfierkolben mit mechanischem Rührwerk, Tropftrichter und Thermometer werden 14,8 g (0,1 Mol) 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-endo/exo-dicarbonsäure in 150 ml getrocknetem THF gelöst. Die Apparatur wird mit Argon gespült, und die vorgelegte Mischung wird unter Rühren auf 10-15°C abgekühlt. Es werden dann 20,2 g (0,2 Mol) TEA und 21,7 g (0,2 Mol) Trimethylsilylchlorid zusetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 3 Stunden lang nach. Der gebildete Niederschlag aus TEA-Hydrochlorid wird unter Argon abgesaugt, mit THF gewaschen, und die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer bei 30-40°C eingedunstet. Nach dem Trocknen im Feinvakuum erhält man ca. 32 g eines farblosen Öls, das nach Abkühlen im Tiefkühlschrank fest

wird. Zur Reinigung wird aus 900 ml wasserfreiem Petroläther umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet. Es werden 18,6 g (58 %) Ausbeute) farblose Kristalle (Schmp. 65-70 °C) erhalten.

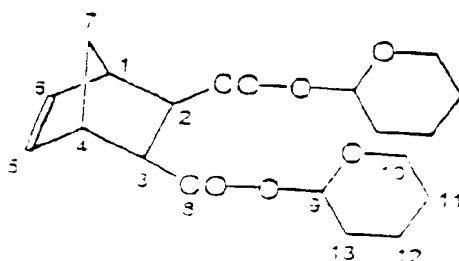
Elementaranalyse	$C_{14}H_{24}O_6Si_2$ (328,50)	Ber.	C 51,18	H 7,36
		Gef.	50,90	6,18

$^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,26 (s, 18H,  $CH_3$ -Si), 2,78 (d, 2H,  $CH_2$ - $CHCOO$ -exo), 3,34 (m, 7H,  $CHCOO$ -endo), 5,10 (b, 7H,  $CHCHO$ -endo), 5,22 (b, 3H,  $CHOCH$ -exo), 6,48 (s, 3H,  $CH=CH$ -exo), 6,55 (d, 7H,  $CH=CH$ -endo).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ): 0,02 ( $CH_3$ ), 47,7 und 49,5 ( $CH_2$ - $CH=O$ ), 60,4 ( $CH_2$ - $CH=O$ ), 135,1 und 135,5 ( $CH=CH$ ), 170,8 und 175,3 ( $CO_2$ ).

### Beispiel 3: **Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-endo/exo-dicarbonsäurebis(tetrahydropyran-2-yl)ester (3)**

Zu einer Lösung von 18,2 g (0,10 Mol) 5-Norbornen-2,3-endo/exo-dicarbonsäure und 1,5 g (6 mMol) Pyridinium-tosylat in 100 ml absolutem Dichlormethan werden 21,2 g (0,25 Mol) 3,4-Dihydro-2H-pyran (DHP) bei Raumtemperatur zugegeben, und die Mischung wird 42 Stunden lang gerührt. Die gebildete gelblich gefärbte Lösung wird mit 2 x 50 ml gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Die erhaltene organische Phase wird über wasserfreiem  $Na_2SO_4$  getrocknet und durch eine Schicht aus basischem  $Al_2O_3$  abgesaugt. Schließlich werden das Lösungsmittel und überschüssiges DHP im Rotationsverdampfer abgezogen. Das verbleibende Öl wird in 200 ml Hexan bei 50 °C gelöst und nochmals durch eine Schicht aus basischem  $Al_2O_3$  filtriert. Nach Einengen der filtrierten Hexan-Lösung auf ca. 70 ml und Aukühlen fallen ca. 25 g (71 % Ausbeute) farblose Kristalle aus (Schmp. 52-56 °C).



(3)

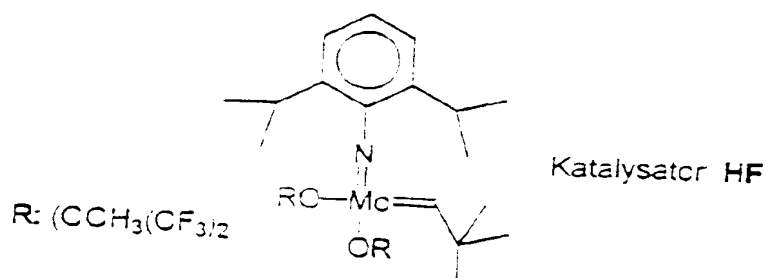
$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 1,40-1,90 (14H, m, H7, H11, H12, H13), 2,26 (1H, dd, H2), 3,20 (1H, br s, H1), 3,33 (1H, br s, H4), 3,46 (1H, m, H3), 3,70 (2H, m, H10), 3,85 (2H, m, H10), 5,95 (1H, br s, H9), 6,02 (1H, br s, H9), 6,13 (1H, m, H5) und 6,33 (1H, dd, H6).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ): 18,6, 25,2, 25,5, 31,3 ( $C11, C12, C13$ ), 46,0 ( $C4$ ), 47,0-48,4 ( $C1, C2, C3, C7$ ), 63,1 ( $C10$ ), 93,0 ( $C9$ ), 135,2 ( $C5$ ), 137,6 ( $C6$ ), 171,8, 173,1 und 179,3 ( $CO_2$ ).

### Beispiel 4: **Synthese eines als Katalysator verwendbaren Molybdän-Carben-Komplexes**

Analog R. R. Schrock et al. J. Amer. Chem. Soc. **112** (1990) 3875.

Der in diesem Beispiel beschriebene Katalysator besitzt die nachstehende Strukturformel und wird im folgenden als Katalysator **HF** bezeichnet.



2,22 g (11,8 mMol) Lithium-tert-butylhexafluorbutoxid werden als Feststoff langsam bei -30 °C zu einer Lösung von 4,0 g (5,5 mMol)  $\text{Mo}(\text{CHCMe}_3)(\text{NAr})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})$  ( $\text{Ar}$  = 2,6-Diisopropylphenyl,  $\text{dme}$  = Ethylenglycoldimethylether) in einer Mischung aus 200 ml Diäthylether und 200 ml Ethylenglycoldimethylether innerhalb von 10 Minuten gegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf Raumtemperatur gebracht, 2 Stunden lang gerührt und bis zur Trockene eingeeengt. Der dunkelorange Feststoff wird mit ca. 50 ml Pentan extrahiert, durch eine Schicht aus Celite® filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert. Der erhaltene Katalysator **HF** kann für die ringöffnende Metathesepolymerisation eingesetzt werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,04 (s, 1H,  $\text{MOCHCMe}_3$ ), 1,16 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CMe}_3)_2$ ), 1,37 (s, 6H,  $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ ), 3,54 (sept, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 6,94 (m, 3H,  $\text{NAr}$ ) und 12,06 (s, 1H,  $\text{MOCHCMe}_3$ ).

#### Beispiel 5

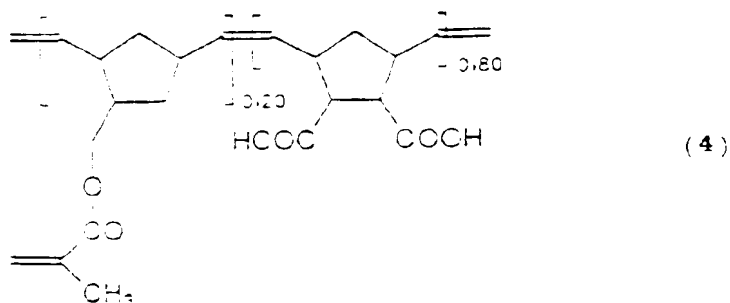
#### **(A:) Allgemeine Vorschrift für ringöffnende Metathesepolymerisation mit Metallocarben-Katalysatoren zur Synthese der erfindungsgemäßen Polymeren:**

Die ringöffnende Metathesepolymerisation mit Übergangsmetall-carben-Komplexen wird unter Inertgasatmosphäre in absoluten aprotischen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol, Benzol, Toluol, THF oder Dichlormethan durchgeführt, wobei 1-Alkene, z.B. 1-Hexen, als Kettenüberträger zur Einstellung der Molmasse verwendet werden.

So werden unter Rühren zu einer 10-20 Gew.-%-igen Lösung von 100-1000 Gew.-Teilen Monomeren 1-25 Gew.-Teile Kettenüberträger und eine 10 Gew.-%-ige Lösung von 1 Gew.-Teil Katalysator zugegeben. Man polymerisiert bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Polymerisation wird mit Benzaldehyd abgebrochen, und das Polymer wird in Methanol ausgefällt und durch Umfällen gereinigt.

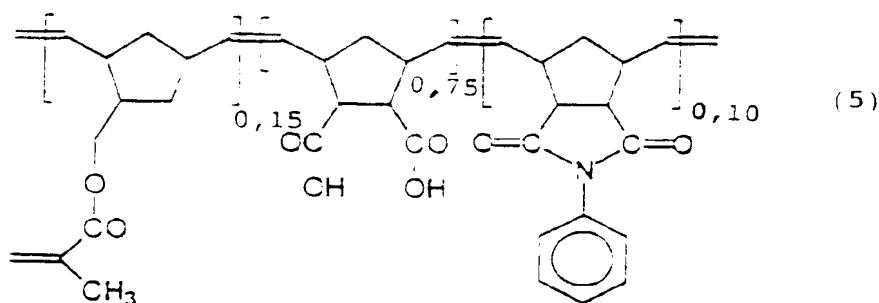
#### **(B:) Synthese des erfindungsgemäßen Copolymers (4)**

8,00 g (22,8 mMol) Monomer **(3)** (vgl. Beispiel 3) und 1,10 g (5,7 mMol) Monomer **(1)** (vgl. Beispiel 1) werden unter Schutzgas zusammen mit 25 mg (0,30 Mol) 1-Hexen in 40 ml Chlorbenzol gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren eine Lösung von 30 mg (0,043 mMol) Katalysator HF gegeben. Nach 4 Stunden wird die Polymerisation mit ca. 0,3 ml Benzaldehyd abgebrochen, und das erhaltene Polymer wird in 300 ml mit BHT (100 ppm) stabilisiertem Ethanol ausgefällt und anschließend getrocknet. Zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe wird das Polymer in THF gelöst, und die gebildete Lösung wird in eine heiße Lösung von ca. 50 mg p-Toluolsulfonsäure in 30 ml stabilisiertem Ethanol so langsam eingetropft, daß sich die jeweils entstehende Trübung auflöst. Man rührt noch 20 Minuten lang und fällt das in Ethanol lösliche Polymer **(4)** aus einem Gemisch aus Pentan/Diethylether (2/1-Volumenteile) aus. Das erhaltene Polymer wird schließlich unter Lichtschutz im Feinvakuum getrocknet, und sein zahlenmittleres Molekulargewicht wird zu ( $M_n$  = 13500 g/Mol) bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bei Kalibrierung mit Polystyrolstandards.



#### Beispiel 6: Synthese des erfindungsgemäßen Terpolymers (5)

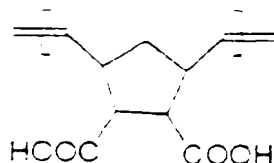
Analog zu Beispiel 5 wird zu einer Lösung von 2,63 g (7,5 mMol) Monomer (3) 0,29 g (1,5 mMol) Monomer (1), 0,24 g (1,0 mMol) Bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-exoendo-dicarbonsäure-N-phenylimid, das einfach durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und N-Phenylmaleinimid zugänglich ist, und 6,1 mg (0,072 mMol) 1-Hexen in 6 ml Methylenchlorid eine Lösung von 23,2 mg (0,033 mMol) Katalysator HF in 2 ml Methylenchlorid zugegeben. Die Polymerisationslösung wird rasch hochviskos. Nach 2 Stunden wird die Polymerisation durch Eintropfen der Polymerisationslösung in ca. 100 ml Ethanol abgebrochen. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert und getrocknet und zeigt eine zahlenmittlere Molmasse (GPC-Kalibrierung mit Polystyrolstandards) von 31000 g/Mol. Zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe wird das Polymer in 10 ml THF gelöst und die Lösung in eine 50°C warme Lösung von 30 mg p-Toluolsulfonsäure in 50 ml Ethanol so langsam eingetropft, daß sich der gebildete Niederschlag immer wieder auflöst. 1,3 g (68 % Ausbeute) an Terpolymer (5) werden schließlich durch Eintropfen der erhaltenen Polymerlösung in 400 ml Diethylether und Trocknen des erhaltenen Rückstandes im Vakuum erhalten. Die mittels GPC bestimmte zahlenmittlere Molmasse beträgt 14000 g/Mol, wobei das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß die Zusammensetzung des Terpolymers der Zusammensetzung der eingesetzten Monomer-Mischung entspricht.



#### Beispiel 7: Synthese erfindungsgemäßer Polymere durch ringöffnende Metathesepolymerisation von Monomer (3) und nachfolgende polymeranaloge Reaktion mit GMA

##### Ringöffnende Metathesepolymerisation

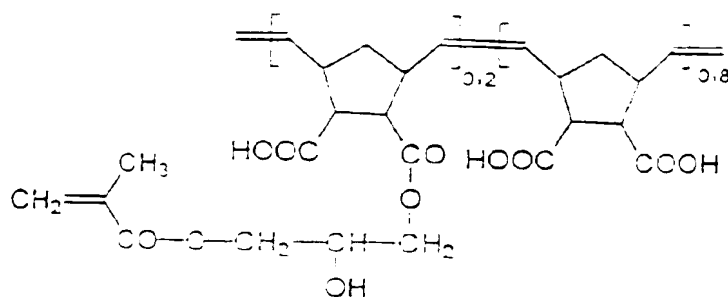
Analog zu Beispiel 5 wird zu einer Lösung von 23 g Monomer (3) und 153 mg 1-Hexen in 50 ml Chlorbenzol eine Lösung von 50 mg Katalysator HF in 2 ml Chlorbenzol gegeben. Nach 2 Stunden wird nochmals die gleiche Menge an Katalysatorlösung hinzugefügt. Nach 4 Stunden wird die Polymerisation abgebrochen. Die Polymerisationslösung wird mit 300 ml Ethanol verdünnt und nach Zugabe von 50 mg p-Toluolsulfonsäure zur Abspaltung der Schutzgruppe 30 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene Lösung wird dann im Vakuum nahezu bis zur Trockene eingedunstet. Der entstandene Rückstand wird in THF gelöst, und die THF-Lösung wird in 200 ml Diethylether eingetropft, woraufhin ein Niederschlag ausfällt. Nach Abtrennung und Trocknen im Feinvakuum werden ca. 11 g (Ausbeute 92 %) Polymer (6) mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1200 g/Mol (Gelpermationschromatographie (GPC) mit Polystyrolstandard) erhalten.



(6)

### Polymeranaloge Umsetzung mit Glycidylmethacrylat (GMA)

Zu einer Lösung von 5 g (27,2 mMol) Polymer (6) in 20 ml sec. Butanol werden 1,55 g (10,9 mMol) GMA, 11,6 mg (0,11 mMol) Lithiumperchlorat als Katalysator und eine Spatelspitze Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsprodukt wird dann durch Eingabe der Mischung in 150 ml Ethylacetat ausgefällt, in Methanol gelöst und durch Eintropfen der erhaltenen Lösung in Ethylacetat erneut ausgefällt und schließlich im Feinvakuum getrocknet. Es werden 3,8 g Polymer (7) erhalten, wobei die Struktur mittels Titration der freien Carboxylgruppen und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestätigt wurde.



(7)

### Beispiel 8: Dentinadhäsiv auf der Basis vom Copolymer (4)

Auf der Basis von Copolymer (4) wird ein 1-Komponenten-Dentinadhäsiv folgender Zusammensetzung hergestellt:

Copolymer (4)	18,0 Gew.-%
Wasser, deionisiert	32,4 Gew.-%
2-Hydroxyethylmethacrylat	44,2 Gew.-%
Maleinsäure	3,0 Gew.-%
Campherchinon	0,3 Gew.-%
MeHQ	0,1 Gew.-%
Ammoniumfluorid	1,0 Gew.-%
Diphenyliodoniumhexafluorophosphat	1,0 Gew.-%

Zur Ermittlung der mit diesem Dentinadhäsiv erzielbaren Scherhaftung wurden zuerst Dentinoberflächen von extrahierten, eingebetteten Zähnen mit 530-er und 1000-er Schleifpapier plangeschliffen. Dann wurden die Dentinoberflächen mit Zellstoff leicht getrocknet. Auf die Oberflächen wurde das Dentinadhäsiv in 2 Schichten aufgetragen, mit Druckluft getrocknet und mit einer dentalen Lichtquelle Heliolux GTE (Fa. Vivadent) belichtet. Dann wurde ein kommerziell erhältliches Füllungs-Komposit, nämlich Compoglass der Firma Vivadent, Liechtenstein, in 2 Schichten aufgetragen und jeweils 40 Sekunden lang belichtet. Danach wurden die erhaltenen Prüfkörper in destilliertes Wasser gelegt und dort 24 Stunden lang bei 37 °C gelagert. Die Scherhaftfestigkeit wurde schließlich gemäß ISO-Vorschlag ISO-TR 11405: "Dental material - Guidance on testing of adhesion to tooth structure" zu 15,6 ± 7,8 MPa bestimmt.

Eine analoge Rezeptur, bei der das Polymer (4) durch herkömmliche Polyacrylsäure, nämlich Plex 4779 der Fa. Rohm ersetzt wurde, ergab nur Werte von  $3,9 \pm 0,6$  MPa.

#### Beispiel 9. Lichthärtender Glasionomer-Zement auf der Basis vom Copolymer (4)

Flüssigkeit 1	
Urethandimethacrylat <sup>1)</sup>	55,5 Gew.-%
2-Hydroxyethylmethacrylat	13,8 Gew.-%
PEG-600-Dimethacrylat	13,8 Gew.-%
1-%ige wäßrige Lösung von p-Toluolsulfonsäure	5,1 Gew.-%
2-Cyanoethylmethylanilin	0,5 Gew.-%
Campherchiron	0,3 Gew.-%
Pulver 2	
Reaktives Glaspulver <sup>2)</sup>	92,5 Gew.-%
Copolymer (4)	5,0 Gew.-%
L(+)-Weinsäure	1,5 Gew.-%

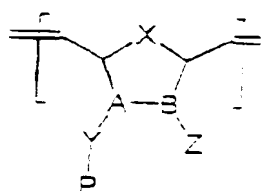
<sup>1)</sup> Urethandimethacrylat aus 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat und 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylenisocyanat-1,6

<sup>2)</sup> Gaszusammensetzung (gemäß Atomabsorptionsspektrometrie und Titration für Fluorid-Bestimmung): (Gew.-%) SiO<sub>2</sub> 23,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23,6; Na<sub>2</sub>O 1,6; CaO 16,4; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8,2; BaO 11,2 und Fluorid 17,0; mittlere Korngröße 2 µm.

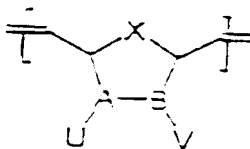
Aus jeweils einem Gewichtsteil der Flüssigkeit 1 und des Pulvers 2 wird eine Mischung hergestellt. Mit dem Material werden Prüfkörper hergestellt, die 2 Stunden lang bei 37 °C in H<sub>2</sub>O gelagert und anschließend zweimal 90 Sekunden lang mittels einer dentalen Strahlungsquelle (Spectramat (Fa. Vivadent), bestrahlt werden. Die nach der ISO-Norm 9917 (Dental water-based cements) bestimmte Druckfestigkeit beträgt 128,4 MPa, im Vergleich zu 117,1 MPa für ein Material, bei dem das Copolymer (4) im Pulver durch den gleichen Anteil an Polyacrylsäure Plex 4779 ersetzt wurde.

#### Patentansprüche

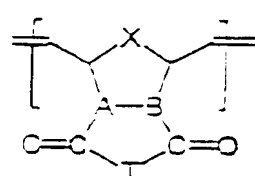
1. Funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die folgenden wiederkehrenden Einheiten (IA), (IB) und (IC) aufweist:



(IA)



(IB)



(IC)

wobei X, A, B, Y, P, Z, U, V, T, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

X = -CH<sub>2</sub>- oder O

A, B = O, C oder C, C

Y = -CH<sub>2</sub>O-, CO-O- oder COC-R<sup>1</sup>-O-

wobei R<sup>1</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder -Oxyalkyl

- P = eine polymerisierbare Gruppe, nämlich  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$  oder  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-$
- Z = H,  $\text{COOH}$ , substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1-$  bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{COOR}^4$
- U =  $\text{COOH}$  oder  $\text{COOR}^5$
- V = H,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3-\text{OH}$ ,  $\text{OR}^2$  oder  $\text{CO}-\text{OR}^2$
- T =  $\text{O}$ ,  $\text{NH}$  oder  $\text{NHR}^3$
- wobei  $\text{R}^4$  = substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1-$  bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6-$  bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl
- wobei  $\text{R}^5$  = substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1-$  bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6-$  bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl
- wobei  $\text{R}^2$  = substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1-$  bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6-$  bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl
- wobei  $\text{R}^3$  = substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1-$  bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6-$  bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl

und

wobei der Molenbruch a der Einheit (IA), der Molenbruch b der Einheit (IB) und der Molenbruch c der Einheit (IC) wie folgt sind

- a = 0,5 bis 1,0
- b = 0 bis 0,95 und
- c = 0 bis 0,90

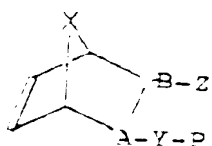
2. Polymer nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Variablen unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben

- X =  $\text{CH}_2$  oder  $\text{O}$
- A, B =  $\text{C}$ ,  $\text{C}$
- Y =  $\text{CH}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{O}$
- $\text{R}^1$  =  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2$
- P =  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}$
- Z = H oder  $\text{COOH}$
- $\text{R}^4$  =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder Phenyl
- U =  $\text{COOH}$
- $\text{R}^5$  =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder Phenyl
- V = H oder  $\text{COOH}$
- $\text{R}^2$  =  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$
- T =  $\text{O}$
- $\text{R}^3$  =  $\text{CH}_3$  oder Phenyl
- a = 0,10 bis 0,80
- b = 0 bis 0,80 und/oder
- c = 0 bis 0,60

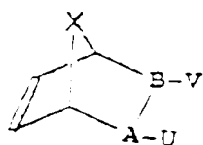
3. Verfahren zur Herstellung des Polymers gemäß Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, daß man Mischungen von gegebenenfalls geschützten bicyclischen Verbindungen in Gegenwart eines Katalysators einer ringöffnenden Metathesepolymerisation unterzieht und anschließend eventuell vorhandene Schutzgruppen abspaltet, wobei die Mischungen

- (a) die bicyclische Verbindung der allgemeinen Formel (II) und
- (b) gegebenenfalls die bicyclische Verbindung der allgemeinen Formel (III) und
- (c) gegebenenfalls die bicyclische Verbindung der allgemeinen Formel (IV)

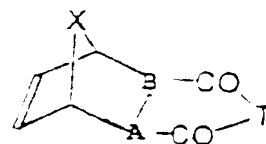




(II)



(III)



(IV)

enthalten

4. Verwendung des Polymers gemäß Anspruch 1 oder 2 als Bestandteil von Zementen, Beschichtungsmaterialien, Kompositen und Adhasiven
5. Verwendung des Polymers gemäß Anspruch 1 oder 2 als Dentalmaterial oder Bestandteil von Dentalmaterial insbesondere als Bestandteil von Dentaladhasiven
6. Zusammensetzung mit Gehalt an dem polymerisierbaren Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet** daß sie ein Zement, Beschichtungsmaterial, Komposit oder Adhasiv ist
8. Zusammensetzung nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet** daß sie ein Dentalmaterial und insbesondere ein Dentinadhasiv ist
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8 **dadurch gekennzeichnet** daß sie das polymerisierbare Polymer in zumindest teilweise polymerisierter Form enthält

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 796 607 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3  
10.12.1997 Patentblatt 1997/50

51) Int Cl<sup>8</sup> **A61K 6/00, C08G 61/00**

(43) Veröffentlichungstag A2  
24.09.1997 Patentblatt 1997/39

(21) Anmeldenummer **97250080.5**

(22) Anmeldetag **17.03.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten  
**AT CH DE FR GB IT LI SE**

(30) Priorität **20.03.1996 DE 19613017**  
**12.04.1996 DE 19616183**

(71) Anmelder **IVOCLAR AG**  
**9494 Schaan (LI)**

(72) Erfinder  
• **Rheinberger, Volker, Dr.**  
**9490 Vaduz (LI)**

- **Moszner, Norbert, Prof. Dr.**  
**9492 Eschen (LI)**
- **Stelzer, Franz, Prof. Dr.**  
**8020 Graz (AT)**
- **Schitter, Regina, Dipl. Ing.**  
**8850 Murau (AT)**
- **Zeuner, Frank, Dr.**  
**9490 Vaduz (LI)**

(74) Vertreter **UEXKÜLL & STOLBERG**  
**Patentanwälte**  
**Beselerstrasse 4**  
**22607 Hamburg (DE)**

### (54) **Funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer**

(57) Es wird ein funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer beschrieben, welches durch ringöffnende Metathesepolymerisation erhältlich ist und sich ins-

besondere als Dentalmaterial und vor allem als Bestandteil von Dentaladhasiven infolge eines haftungserhöhenden Effektes eignet

**EP 0 796 607 A3**



Europäisches  
Patentamt

## EUROPAISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 25 0080

## EINSCHLAGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, ob veröffentlicht, oder malsgepubliziert	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
A	BELL B ET AL: "A ONE-POT SYNTHESIS OF COMB POLYMERS AND HYDROGELS BY THE RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION REACTION" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 15, Nr. 6, 1. Juni 1994, Seiten 543-550, XP000464089	1	A61K6/00 C08G61/00
A	WECK M ET AL: "SYNTHESIS OF ABA TRIBLOCK COPOLYMERS OF NORBORNENES AND 7-OXANORBORNENES VIA LIVING RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION USING WELL-DEFINED, BIMETALLIC RUTHENIUM CATALYSTS" MACROMOLECULES, Bd. 29, Nr. 5, 26. Februar 1996, Seiten 1789-1793, XP000555556	1	
A	KAPELLEN K K ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMPHIPHILIC COMB-POLYMERS VIA RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION OF EXI,EXO-5,6-BIS(ALKOXYMETHYL)-7-OXABICYCLO 2.2.1HEPT-2-ENES" POLYMER BULLETIN, Bd. 32, Nr. 1, 1. Januar 1994, Seiten 3-10, XP000420832	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 6) C08G A61K
D,A	US 4 054 233 A (J. D. CAWLEY) * Ansprüche *	1	
D,A	EP 0 219 058 A (ERNST MUEHLBAUER, KS) * Ansprüche *	1,4	

Dur vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

BERLIN

8. Oktober 1997

Boeker, R

## KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- A von besonderer Bedeutung allein betrachtet
- E von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
- A technologischer Hintergrund
- D nichtschriftliche Offenbarung
- D Zwischenliteratur

- T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
- E älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- C in der Anmeldung angeführtes Dokument
- I aus anderen Gründen angeführtes Dokument
- R Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument